

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 114.328

Classification internationale

N° 1.531.147

C 09 b // D 06 p



Colorants azoïques insolubles dans l'eau et procédé de fabrication desdits colorants.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

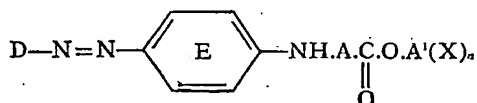
Demandé le 13 juillet 1967, à 16<sup>h</sup> 1<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 20 mai 1968.

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 15 juillet 1966 et 2 juin 1967,  
sous le n° 31.920/1966, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des colorants azoïques, et plus spécialement des colorants azoïques insolubles dans l'eau qui sont intéressants pour colorer des matières textiles synthétiques, en particulier des matières textiles à base de polyesters.

Suivant l'invention, on fournit des colorants azoïques insolubles dans l'eau ayant pour formule :



dans laquelle D est le radical d'un composant diazoïque, A est un radical alcaïne divalent contenant de 1 à 4 atomes de carbone, A' est un radical alcaïne divalent ou trivalent contenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est égal à 1 ou à 2, X est un radical cyano, arylsulfonyl, alkyl inférieur-sulfonyl, carbo- (alcoxy inférieur), aryloxy-carbonyl, aralkyloxy-carbonyl, cyclohexyloxy-carbonyl, carbonamido, acyle, acyloxy, acylamino, amino, alkylamino ou dialkyl-amino, et le noyau benzénique E peut porter des substituants, à condition que les colorants soient exempts de groupes acide sulfonique et/ou acide carboxylique.

Le radical d'un composant diazoïque représenté par D est de préférence le radical d'un composé diazoïque de la série du naphthalène, du thiazole, du benzothiazole, du thiadiazole, du thiophène, et avant tout du benzène. Si on le désire, le radical représenté par D peut contenir un ou plusieurs autres groupes azo, de façon que les colorants azoïques de l'invention soient des colorants mono-azoïques ou poly-azoïques. Toutefois, il est préférable que les colorants soient des colorants mono-azoïques.

A titre d'exemples des radicaux représentés par A et A', on peut citer les radicaux méthylène, propylène, tétraméthylène, et avant tout éthylène. Il est préférable que n ait une valeur égale à 1, de sorte que A et A' représentent

chacun d'une façon indépendante des radicaux alkylène inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

A titre d'exemples des substituants qui peuvent être présents sur le noyau benzénique E, on peut citer un atome de chlore, de brome, un groupe trifluorométhyle, allyle inférieur, en particulier méthyle, alcoxy inférieur, en particulier éthoxy ou méthoxy, et acylamino, en particulier des groupes acylamino de formule —NR—COZ dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, Z est un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur ou éventuellement phényle substitué.

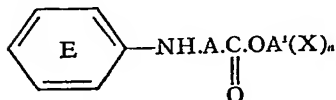
Dans l'ensemble de la présente demande, les expressions « alkyle inférieur » et « alcoxy inférieur » sont utilisées pour désigner des radicaux alkyle et alcoxy respectivement contenant de 1 à 4 atomes de carbone comme éthyle, méthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, butyle secondaire, butyle tertiaire, méthoxy, éthoxy, isopropoxy, n-propoxy, n-butoxy, butoxy secondaire et butoxy tertiaire.

Des valeurs préférées pour le symbole X sont cyano-, carbo- (alcoxy inférieur), carbonamido, acyloxy, en particulier (alkyle inférieur) carbonyloxy et acylamino, en particulier (alkyl inférieur) —CONH—.

Comme exemples des différents radicaux représentés par X, on peut citer les radicaux arylsulfonyl, en particulier arylsulfonyl monocyclique comme des radicaux benzènesulfonyl et paratoluènesulfonyl, des radicaux (alkyl inférieur) sulfonyl comme les radicaux méthanesulfonyl et éthanesulfonyl, des radicaux carbo- (alcoxy inférieur) comme les radicaux carbométhoxy, carboéthoxy et carbo-n-propoxy, des radicaux aryloxy-carbonyl monocycliques comme les radicaux phénoxy-carbonyl et paraméthylphénoxy-carbonyl, des radicaux aralkyloxy-carbonyl comme le radical benzyl-oxycarbonyl, des radicaux alkylamino, en particulier des radicaux (alkyl inférieur) amino

Comme les radicaux méthylamino et éthylamino, et des radicaux dialkylamino, en particulier des radicaux di-(alkyle inférieur)amino, comme les radicaux diméthylamino et diéthylamino. Les groupes acyle présents dans les radicaux acyle, acyloxy et acylamino représentés par X sont de préférence des groupes acyle dérivant d'acides sulfoniques ou carboxyliques hydrocarbonés éventuellement encore substitués, et en particulier lesdits radicaux sont des radicaux de formules:  $Y.CO-$ ,  $Y.SO-$ ,  $Y.CO.O-$ ,  $Y.SO_2O-$ ,  $-NRCOY$  et  $-NRSO_2Y$  dans lesquelles R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur et Y est un radical hydrocarboné substitué ou non, en particulier un radical aryle monocyclique ou alkyle inférieur substitué ou non. Comme exemples particuliers desdits radicaux acyle, acyloxy et acylamino représentés par X, on peut citer les radicaux acétyle, propionyle, benzoyle, formylamino, acétylamino, benzoylamino, para-chlorobenzoylamino, para-nitrobenzoylamino, benzènesulfonyle, benzènesulfonylamino, méthylsulfonyloxy, méthylsulfonamido, éthoxycarbonyloxy, méthyluréido et phénylcarbamoyloxy.

Suivant une autre particularité de l'invention, on fournit un procédé de fabrication des colorants azoïques insolubles dans l'eau comme défini ci-dessus, qui consiste à copuler une amine primaire diazotée de formule  $D-NH_2$  avec un composant de copulation de formule :



Formule I

dans laquelle A, A', D, E, X et n ont la même signification que ci-dessus, à condition que l'amine et le composant de copulation soient exempts de groupes acide sulfonique et/ou acide carboxylique.

On peut commodément mettre en œuvre le procédé de l'invention en ajoutant une solution ou suspension aqueuse de l'amine primaire diazotée à une solution du composant de copulation dans une solution aqueuse diluée d'un acide comme l'acide chlorhydrique ou dans un liquide organique soluble dans l'eau comme l'acétone, en agitant le mélange ainsi obtenu, de préférence à un pH compris entre 1 et 4, pour provoquer la formation du colorant monoazoïque, et finalement en isolant le colorant monoazoïque par des procédés classiques.

Les amines primaires diazotées de formule  $D-NH_2$  utilisées dans le procédé de l'invention sont de préférence des amines primaires diazotées de la série du naphthalène, du thiazole, et du benzothiazole, du thiadiazole, du thiophène, et avant tout du benzène.

A titre d'exemples particuliers des amines

primaires de la série du benzène on peut citer les anilines, *o*-, *m*-, ou *p*-toluidine, *o*-, *m*- ou *p*-anisidine, *o*-, *m*- ou *p*-chloroaniline, *o*-, *m*- ou *p*-bromoaniline, *o*-, *m*- ou *p*-nitroaniline, 2:5-dichloroaniline, 2:4-dinitroaniline, 2:4 dinitro-6-(chloro ou bromo)aniline, 4-méthane-sulfonylaniline, 4-aminobenzotrifluoride, 4- ou 5-nitro-2-toluidine 4- ou 5-nitro-2-anisidine, 4- ou 5-chloro-2-anisidine, 4- ou 5-chloro-2-toluidine, 4- ou 5-bromo-2-anisidine, 2:6-di(chloro ou bromo)-4-nitroaniline, 2:4:6-trinitroaniline, 2:4-dinitro-6-carbométhoxyaniline, 2-amino-5-nitrobenzotrifluoride, 2:4-bis(méthanesulfonyl)aniline, 2-chloro- ou bromo-4-nitroaniline, méthyl-anthranilate, 4- ou 5-nitrométhylantranilate, 4-aminobenzamide, 2:6-di-(chloro- ou bromo-)aniline-4-sulfonamide, 2:6-di(chloro- ou bromo-)4-méthylsulfonylaniline, 2:5-di(chloro- ou bromo-)4:6-dinitroaniline, 2-amino-3:5-dinitrobenzotrifluoride, 3-amino-2(chloro- ou bromo-)4:6-dinitro-(toluène ou anisole), 3-amino-4-(chloro ou bromo)-2:6-dinitro-(toluène ou anisole), 2- ou 4-cyanoaniline, 4-nitro-2-cyanoaniline, 2:4-dinitro-6-cyanoaniline, 2-nitro-4-cyanoaniline, 2-chloro-4-cyanoaniline, 3-amino-2:4:6-trinitrotoluène, 2-(chloro- ou bromo)-4-méthylsulfonylaniline, 2-(chloro- ou bromo)-4-thiocyanatoaniline, 2-(chloro- ou bromo)-4-sulfamylaniline, 2-amino-5-nitrophénylméthylsulfone, 2-amino-3:5-dinitrophénylméthylsulfone, 2-amino-3-(chloro- ou bromo)-5-nitrophénylméthylsulfone, 2-sulfamyl-4-nitroaniline, 2-méthylsulfamyl-4-nitroaniline, 2-éthylsulfamyl-4-nitroaniline, 2-butylsulfamyl-4-nitroaniline, 2-diméthylsulfamyl-4-nitroaniline, 2-méthylsulfamyl-4:6-dinitroaniline, 2-méthylsulfamyl-4-nitro-6(chloro ou bromo-)aniline, 2-phényl-sulfamyl-4-nitroaniline, méthyl, 2-amino-3(chloro- ou bromo)-5-nitrobenzoate, méthyl 2-amino-3:5-dinitrobenzoate, diméthyl-2-aminotéréphtalate, diméthyl 2-amino-5-nitrotéréphtalate, 4-aminoazobenzène et 4-amino-2:5-diméthoxy-azobenzène.

A titre d'exemples des amines primaires de la série du naphthalène, on peut citer les 1-naphtylamine-4-sulfonamide, 4-méthylsulfonyl-1-naphtylamine, 6-(N-méthylsulfamyl)-2-naphtylamine et 4-phénylazo-1-naphtylamine.

A titre d'exemples particuliers des amines primaires de la série du thiazole, on peut citer les 2-aminothiazole, 5-nitro-2-aminothiazole, 4-méthyl-5-nitro-2-aminothiazole, 4-phényl-5-nitro-2-aminothiazole et 2-amino-5-éthyl-sulfonylthiazole.

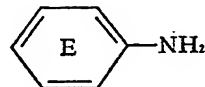
A titre d'exemples des amines primaires de la série du benzothiazole, on peut citer les 2-amino-benzothiazole, 6-(méthoxy ou éthoxy)-2-amino-benzothiazole, 2-amino-6-méthylsulfonylbenzothiazole, 2-amino-6-nitrobenzothiazole, 2-amino-6-thiocyanatobenzothiazole, 2-amino-6-cyanoben-

zothiazole et 2-amino-6-(bêta-hydroxy-éthylsulfonyl)benzothiazole.

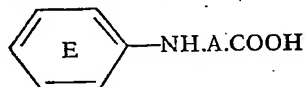
A titre d'exemples particuliers des amines primaires de la série du thiadiazole, on peut citer les 2-amino-5-méthyl-1:3:4-thiadiazole, 2-amino-5-phényl-1:3:4-thiadiazole, 5-amino-3-phényl-1:2:4-thiazole et 5-amino-3-méthyl-1:2:4-thiadiazole.

Comme exemples particuliers des amines primaires de la série du thiophène, on peut citer le 2-amino-3-nitro-5-acétylthiophène et le 2-amino-3-nitro-5-benzoylthiophène.

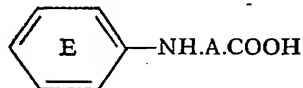
On peut obtenir les composants de copulation de formule I eux-mêmes en condensant l'amine primaire appropriée de formule :



avec une proportion moléculaire d'un acide de formule Cl.A.COOH ou l'acide carboxylique non saturé en alpha: bêta approprié et en estérifiant le composé ainsi obtenu de formule :



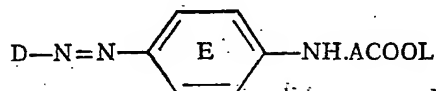
avec un alcool de formule : HO.A'(X)<sub>n</sub> en présence d'acide sulfurique, à une température comprise entre 60° et 120 °C, ou en faisant réagir le sel sodique d'un composé de formule :



avec un composé de formule : hal.A'(X)<sub>n</sub> dans laquelle « hal » représente un atome de chlore ou de brome.

A titre d'exemples particuliers des composants de copulation de formule I, on peut citer les 2-chloro-5-méthyl-N-[bêta-(bêta'-cyanoéthoxycarbonyl)éthyl]aniline, N-[bêta-(bêta'-cyanoéthoxycarbonyl)éthyl]aniline, 2-méthoxy-5-méthyl-N-[bêta-(bêta'-diméthylaminoéthoxycarbonyl)éthyl]aniline, 2-chloro-N-[bêta-(bêta'-phénylsulfonyl-carbonyl)éthyl]aniline et N-[bêta-(bêta'-éthylsulfonyl-éthoxycarbonyl)éthyl]aniline.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, on fournit un autre procédé de fabrication des colorants azoïques de l'invention qui consiste à faire réagir un composé azoïque de formule :



Formule II

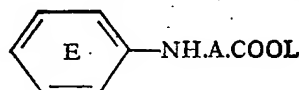
avec un alcool de formule : HO.A'(X)<sub>n</sub> dans

laquelle A, A', D, E, X et n ont la signification qui leur a été donnée et L représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur.

Le procédé de l'invention peut être commodément mis en œuvre en chauffant les réactifs ensemble en présence d'un catalyseur d'estérification ou de trans-estérification comme l'acide sulfurique. On peut alors isoler le colorant ainsi obtenu par les procédés classiques, par exemple en versant le mélange réactionnel dans de l'eau et en séparant le colorant précipité par filtration.

A titre d'exemples desdits alcools, on peut citer le bêta-cyanoéthanol et le bêta-acétoxyéthanol.

Les composés azoïques de formule II peuvent être eux-mêmes obtenus en copulant une amine diazotée de formule D—NH<sub>2</sub> avec un composant de copulation de formule :

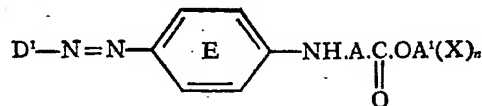


Selon une variante, on peut obtenir les colorants azoïques de l'invention en faisant réagir un sel de métal alcalin d'un composé azoïque de formule II dans laquelle L représente un atome d'hydrogène, avec un composé de formule : hal—A'(X)<sub>n</sub> dans laquelle A', T, n et X ont la signification qui leur a été donnée et « hal » représente un atome de chlore ou de brome.

On peut conduire commodément cette réaction en chauffant les réactifs ensemble en présence d'une base comme la diéthylamine, puis en isolant les colorants ainsi obtenus par des procédés classiques.

A titre d'exemples des composés de formule hal—A'(X)<sub>n</sub>, on peut citer le chloromalonate de diéthyle, le bromomalonodinitrile, le chloroacétonitrile, la chloroacétone, la N-(bêta-chloroéthyl)diéthylamine, le chloroacétate d'éthyle, le chloroacétamide, la bêta-chloroéthylamine, la gamma-bromo-n-propylamine et le bromure de bêta(éthylsulfonyl)éthyle.

Une classe préférée des colorants azoïques de l'invention comprend les colorants mono-azoïques insolubles dans l'eau de formule :

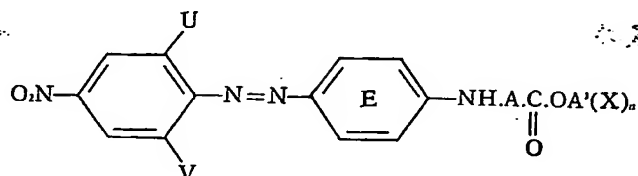


dans laquelle A, A', X, n et E ont la même signification que ci-dessus, et D' est le radical d'un composant diazoïque de la série du benzène qui est exempt de groupes azo.

De préférence, D' est un radical phényle qui est éventuellement substitué par un ou plu-

sieurs atomes de chlore ou de brome ou des radicaux nitro, cyano, alkyle inférieur, alcoxy inférieur, (alkyl inférieur)sulfonyle, trifluorométhyle ou carbo(alcoxy inférieur).

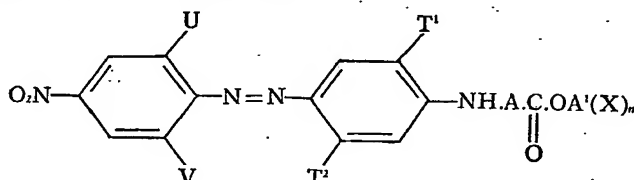
Une seconde classe préférée des colorants azoïques de l'invention comprend les colorants mono-azoïques insolubles dans l'eau de formule:



dans laquelle A, A', E, X et n ont la signification qui leur a été donnée ci-dessous, U représente un atome d'hydrogène, un radical cyano, nitro, carbo(alcoxy inférieur), un atome de brome, de chlore, un radical trifluorométhyle ou (alkyl inférieur)sulfonyle et V représente

un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un radical nitro.

Une troisième classe préférée des colorants de l'invention comprend les colorants mono-azoïques insolubles dans l'eau de formule:



dans laquelle A, A', X, n, U et V ont la signification qui leur a été donnée ci-dessus, T' représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un radical alkyle inférieur ou alcoxy inférieur, et T2 représente un atome d'hydrogène, de chlore, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur ou acétylamino.

Dans les classes ci-dessus, on préfère encore que n soit égal à 1, de façon que A' représente un radical alcane divalent de 1 à 4 atomes de carbone.

Les colorants azoïques insolubles dans l'eau de l'invention sont intéressants pour colorer des matières textiles synthétiques, par exemple des matières textiles d'acétate de cellulose et de triacétate de cellulose, des matières textiles à base de polyamides, comme des matières textiles de polyhexaméthylène adipamide, des matières textiles de polyacrylonitrile, et de préférence des matières textiles à base de polyesters aromatiques comme des matières textiles de téréphtalate de polyéthylène. Les matières textiles peuvent être sous la forme de fils, de filés ou d'une étoffe tissée ou tricotée. Si on le désire, les matières textiles synthétiques peuvent être sous la forme de mélanges avec d'autres matières textiles, par exemple des mélanges de matières textiles de polyester avec des matières textiles cellulosiques ou de laine.

On peut commodément colorer de telles matières textiles avec les colorants azoïques insolubles dans l'eau, comme défini ci-dessus, en plongeant la matière textile dans un bain de teinture comprenant une dispersion aqueuse

d'un ou plusieurs desdits colorants, bain de teinture qui contient de préférence un agent surfactif, non ionique, cationique et/ou anionique, et en chauffant ensuite le bain de teinture pendant une certaine période de temps à une température appropriée. Dans le cas de matières textiles d'acétate de cellulose secondaire, il est préférable de conduire le processus de teinture à une température comprise entre 60° et 85°C; dans le cas d'une matière textile de triacétate de cellulose ou de polyamide, il est préférable de conduire le processus de teinture entre 95° et 100°C; dans le cas de matières textiles à base de polyesters aromatiques, on peut conduire le processus de teinture soit à une température comprise entre 90° et 100°C, de préférence en présence d'un véhicule comme le diphenyle ou l'ortho-hydroxydiphenyle, soit à une température supérieure à 100°C, de préférence à une température comprise entre 120 et 140°C, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Selon une variante, on peut appliquer la dispersion aqueuse du colorant azoïque à la matière textile par un procédé de foulardage ou d'impression, suivi par un chauffage à des températures allant jusqu'à 230°C suivant la matière textile, ou en traitant la matière textile par vaporisation. Dans ces procédés, il est préférable d'incorporer un agent épaississant comme de la gomme adragante, de la gomme arabique ou de l'alginate de sodium dans la dispersion aqueuse du colorant azoïque.

A la fin du processus de teinture, il est préférable de soumettre la matière textile

teinte à un rinçage à l'eau ou à un bref traitement de savonnage avant de sécher finalement la matière textile teinte. Dans le cas des matières textiles à base de polyesters aromatiques, il est aussi préférable de soumettre la matière textile teinte à un traitement par une solution aqueuse alcaline d'hydrosulfite de sodium avant le traitement de savonnage afin d'enlever le colorant faiblement fixé de la surface de la matière textile.

Les colorants azoïques présentent d'excellentes propriétés d'affinité et de saturation sur des matières textiles synthétiques et en particulier sur des matières textiles à base de polyesters aromatiques, en permettant ainsi d'obtenir des nuances intenses. Les colorations ou teintures ainsi obtenues présentent une excellente solidité à la lumière, aux traitements humides, et en particulier aux traitements par la chaleur sèche comme ceux effectués à de hautes températures pendant des opérations de plissage.

Si on le désire, on peut appliquer les colorants azoïques de l'invention à des matières textiles synthétiques conjointement à d'autres colorants dispersés, comme ceux décrits par exemple dans les brevets britanniques n° 806.271, 835.819, 840.903, 847.175, 852.396, 852.493, 859.899, 865.328, 872.204, 894.012, 908.656, 909.843, 910.306, 913.856, 919.424, 944.513, 944.722, 953.887, 959.816, 960.235, 961.412, 976.218, 993.162 et 998.858.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention et les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

*Exemple 1.* — On ajoute progressivement 1,63 partie de 2-cyano-4-nitroaniline à une solution d'acide nitrosulfurique, qui est obtenue en ajoutant 0,7 partie de nitrite de sodium à 8 parties d'acide sulfurique monohydraté, à une température inférieure à 35 °C, en réchauffant jusqu'à 70 °C, puis en refroidissant jusqu'à 0 °C pour la maintenir à une température comprise entre 0° et 5 °C. On agite le mélange pendant une heure entre 0° et 5 °C, le verse dans un mélange de glace et d'eau, et on filtre le mélange.

On ajoute progressivement la solution ainsi obtenue du composé diazoïque, en agitant, à une solution de 3,0 parties de 2-chloro-5-méthyl-N-[bêta-(bêta'-acétoxy-éthoxycarbonyl)éthyl]aniline et d'une partie d'urée dans 20 parties d'acétone, tout en ajoutant simultanément de la glace pour maintenir la température du mélange entre 0° et 5 °C. On agite le mélange pendant une demi-heure et on sépare ensuite le colorant précipité par filtration, le lave à l'eau et le sèche.

Lorsqu'il est dispersé dans un milieu aqueux,

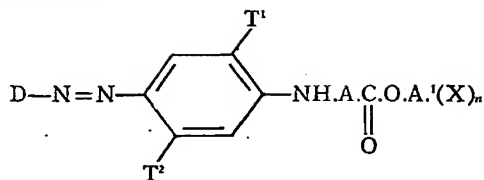
le colorant ainsi obtenu teint les matières textiles à base de polyesters aromatiques en des nuances rouges ayant une excellente solidité à la lumière.

*Exemple 2.* — On ajoute une solution de 0,7 partie de nitrite de sodium dans 50 parties d'eau à une solution de 1,38 partie de *p*-nitraniline dans 10 parties d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, et on agite le mélange pendant 30 minutes entre 0° et 5 °C. On filtre ensuite le mélange et on ajoute de l'acide sulfamique au filtrat pour détruire tout acide nitreux présent. On ajoute progressivement la solution ainsi obtenue du composé diazoïque, en agitant, à une solution de 3,0 parties de 2-chloro-5-méthyl-N-[bêta-(bêta'-acétoxy-éthoxycarbonyl)éthyl]aniline dans 200 parties d'acétone, tout en ajoutant simultanément de la glace pour maintenir la température entre 0° et 5 °C. On agite le mélange pendant 30 minutes et on sépare le colorant précipité par filtration, le lave à l'eau et le sèche.

Lorsqu'il est dispersé dans un milieu aqueux, le colorant ainsi obtenu teint des matières textiles à base de polyesters aromatiques en des nuances écarlates ayant une excellente solidité à la lumière.

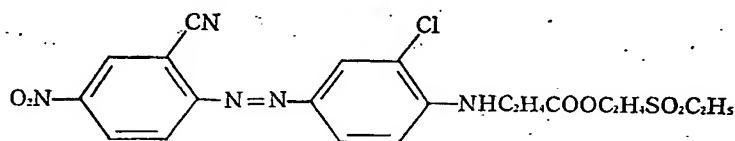
*Exemple 3.* — On ajoute 0,7 partie de nitrite de sodium à 8 parties d'acide sulfurique monohydraté à une température inférieure à 35 °C, on réchauffe ensuite le mélange jusqu'à 70 °C et le refroidit immédiatement jusqu'à 0 °C. On ajoute 16 parties d'acide acétique et 4 parties d'acide propionique, puis une suspension de 2,28 parties de 2-amino-6-méthylsulfonyl-benzothiazole dans un mélange de 24 parties d'acide acétique et de 8 parties d'acide propionique, la température du mélange ainsi obtenu étant maintenue au-dessous de 5 °C par refroidissement extérieur. On agite le mélange pendant deux heures entre 0° et 5 °C, puis on l'ajoute progressivement à une solution de 2,79 parties de 2:5-diméthyl-N-[bêta-éthoxycarbonylméthoxy-carbonyl)éthyl]aniline et d'une partie d'urée dans 200 parties d'acétone, en ajoutant simultanément de la glace pour maintenir la température du mélange entre 0° et 5 °C. On ajoute 500 parties d'eau, on agite le mélange pendant une demi-heure, et on sépare le colorant précipité par filtration, le lave à l'eau et le sèche. Lorsqu'il est dispersé dans un milieu aqueux, le colorant ainsi obtenu teint des matières textiles à base de polyesters aromatiques en des nuances rouge-bleuâtre ayant d'excellentes propriétés de solidité.

Le tableau suivant donne d'autres exemples des colorants azoïques insolubles dans l'eau de l'invention, ayant pour formule :



dont les symboles ont les valeurs indiquées dans les colonnes respectives du tableau, et les nuances des teintures obtenues sur des matières textiles de polyester aromatique à partir desdits colorants sont indiquées dans la dernière colonne du tableau.

On peut obtenir lesdits colorants en diazotant les amines appropriées de formule  $D-NH_2$  et en copulant les composants diazoïques ainsi obtenus avec les composants de copulation appropriés en ayant recours à des procédés



lorsqu'il est dispersé dans un milieu aqueux, teint des matières textiles de polyesters aromatiques en des nuances écarlates ayant d'excellentes propriétés de solidité.

On obtient des colorants analogues lorsqu'on remplace la 2-chloro-N-(bêta-carboxyéthyl)aniline par la 2-chloro-5-méthyl-N-(bêta-carboxyéthyl)aniline et/ou le bromure de bêta-(éthylsulfonyl)éthyle par le bromure de bêta-(phénylsulfonyl)éthyle ou le bromomalonate de diéthyle.

**Exemple 30.** — On agite un mélange de 2 parties du composé azoïque obtenu en copulant la paranitroaniline diazotée avec la 2:5 diméthyl - N - (bêta - carbométhoxyéthyl)aniline, 25 parties de bêta-cyanoéthanol et 0,1 partie de titanate de tétrabutyle pendant 4 heures à 120 °C puis pendant 2 heures à 140 °C. On verse ensuite le mélange dans de l'eau et on sépare le colorant précipité par filtration et le sèche.

Lorsqu'il est dispersé dans un milieu aqueux, le colorant teint des matières textiles de polyester aromatique en des nuances écarlates ayant d'excellentes propriétés de solidité.

On obtient un colorant analogue, donnant des nuances rouge-bleuâtre, lorsque le composé azoïque utilisé dans l'exemple ci-dessus est remplacé par une quantité équivalente du composant azoïque obtenu en copulant la 2-cyano-4-nitroaniline diazotée avec la 2:5-diméthyl-N-(bêta-carbométhoxyéthyl)aniline.

#### RÉSUMÉ

A. A titre de produits industriels nouveaux, les colorants azoïques insolubles dans l'eau,

analogues à ceux décrits dans les exemples 1 à 3.

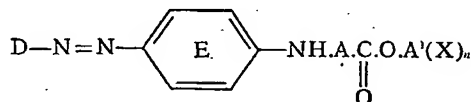
(Voir tableau page suivante)

**Exemple 29.** — On mélange 3,95 parties du sel sodique du composé azoïque obtenu en copulant la 2-cyano-4-nitro-aniline diazotée avec la 2-chloro-N-(bêta-carboxyéthyl)-aniline avec 100 parties d'acétate d'éthyle, on ajoute 5 parties de diéthylamine et 2,01 partie de bromure de bêta-(éthylsulfonyl)éthyle et on agite le mélange pendant 12 heures à l'ébullition sous un condenseur au reflux. On filtre le mélange et on enlève la plus grande partie de l'acétate d'éthyle par distillation. On refroidit le résidu et on filtre le colorant qui se sépare et le sèche.

Le colorant, qui consiste essentiellement en le composé de formule :

caractérisés par les points suivants, séparément ou en combinaison :

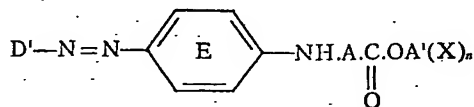
1° Ils répondent à la formule :



dans laquelle D est le radical d'un composant diazoïque, A est un radical alcane divalent contenant de 1 à 4 atomes de carbone, A' est un radical alcane divalent ou trivalent contenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est égal à 1 ou à 2, X est un radical cyano, arylsulfonyl, (alkyl inférieur)sulfonyl, carbo-(alcoxy inférieur), aryloxy-carbonyl, aralkyloxy-carbonyl, cyclohexyloxy-carbonyl, carbonamido, acyle, acyloxy, acylamino, amino, alkylamino ou dialkylamino, et le noyau benzénique E peut porter des substituants, à condition que les colorants soient exempts de groupes acide sulfonique et/ou acide carboxylique.

2° Lesdits colorants sont des colorants monoazoïques.

3° Ils ont pour formule :



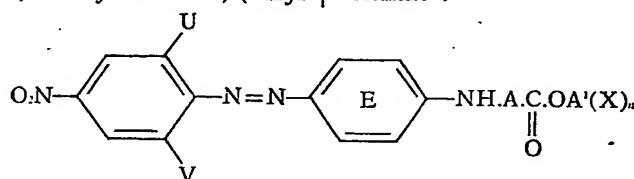
dans laquelle A, A', X, n et E sont comme défini ci-dessus, et D' est le radical d'un composant diazoïque de la série du benzène qui est exempt de groupes azo.

Exemple	D	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	A	A <sup>1</sup>	X	n	Nuance
4 .....	2-chloro-4-nitrophénol	Brome	Méthyle	Ethylène	Ethylène	Acétoxy	1	Rouge
5 .....	4-sulfonamido-napht-1-yle	Chlore	»	»	»	»	1	Rouge-bleuâtre
6 .....	2:6-dichloro-4-sulfonamidophényle	<i>Id.</i>	»	»	»	»	1	Jaune
7 .....	2:6-dichloro-4-nitrophényle	<i>Id.</i>	»	Béta-méthyl-éthylène	»	»	1	Brun-jaunâtre
8 .....	2:4-dinitri-6-cyanophényle	Méthoxy	»	Ethylène	»	»	1	Bleue
9 .....	2-trifluorométhyl-4-nitrophényle	Chlore	»	»	»	»	1	Rouge
10 .....	5-nitrothiazol-2-yle	Méthoxy	»	»	Méthylène	»	1	Bleue
11 .....	5-phényl-1:3:4-thiadiazol-2-yle	Méthyle	»	»	»	Ethoxy-carbonyle	1	Rouge-bleuâtre
12 .....	3-nitro-5-acétylthiophèn-2-yle	Méthoxy	»	»	»	Acétoxy	1	Bleue
13 .....	2-cyano-4-nitrophényle	Chlore	»	Tri-méthylène	»	Carbon-amido	1	Rouge
14 .....	4-nitrophényle	Méthyle	»	Ethylène	Ethylène	Amino	1	Ecarlate
15 .....	<i>Idem</i>	»	»	»	»	Acétylamino	1	»
16 .....	4-nitrophényle	»	»	»	»	Ethylamino	1	Ecarlate
17 .....	2-cyano-4-nitrophényle	»	»	»	Méthylène	Diéthylamino	1	»
18 .....	2-chloro-4-nitrophényle	»	»	»	»	Ethoxy-carbonyle	1	Rouge
19 .....	<i>Idem</i>	»	»	»	»	Phénoxy-carbonyle	1	»
20 .....	<i>Idem</i>	»	»	»	»	Benzoyloxy-carbonyle	1	»
21 .....	<i>Idem</i>	»	»	»	»	Cyclohexyloxy-carbonyle	1	»
22 .....	4-phénylazophényle	Chlore	»	»	»	»	1	»
23 .....	2-carbonamido-4-nitrophényle	Méthoxy	Chlore	»	Ethylène	Acétoxy	1	Orange
24 .....	2-bromo-4:6-dinitrophényle	»	»	»	»	»	1	Rouge-bleuâtre
25 .....	2-carbométhoxy-4-nitrophényle	»	Acétylamino	»	»	»	1	Bleu marine
26 .....	4-nitrophényle	Méthyle	Méthoxy	»	»	Acétyle	1	Rouge-bleuâtre
27 .....	<i>Idem</i>	»	»	»	Méthylène	Cyano	1	Ecarlate
28 .....	<i>Idem</i>	»	»	»	»	Acétyle	1	»
						Carbonamido	1	»

4° D' est un radical phényle qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de chlore ou de brome ou des groupes nitro, cyano, alkyle inférieur, alcoxy inférieur, (alkyl

inférieur)sulfonyle, trifluorométhyle ou carbo(alcoxy inférieur).

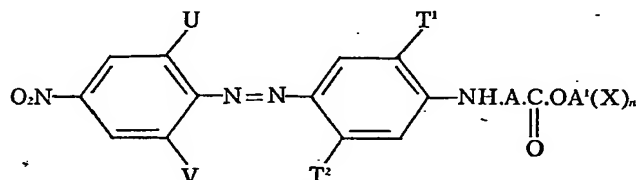
5° Lesdits colorants monoazoïques ont pour formule :



dans laquelle A, A', E, n et X ont la signification qui leur a été donnée plus haut, U est un atome d'hydrogène, un groupe nitro, cyano, carbo(alcoxy inférieur), un atome de brome,

de chlore, un radical trifluorométhyle ou (alkyl inférieur)sulfonyle, et V est un atome d'hydrogène de chlore, de brome ou un groupe nitro.

6° Ils répondent à la formule :



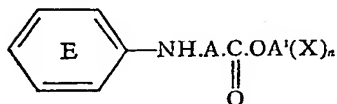
dans laquelle A, A' X, n, U et V ont la signification qui leur a été donnée ci-dessus, T' représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un radical alkyle inférieur ou alcoxy inférieur et T'' représente un atome d'hydrogène, de chlore, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur ou acylamino.

7° n est égal à 1.

8° A et A' représentent chacun le radical éthylène.

B. Procédé de fabrication de colorants azoïques insolubles dans l'eau suivant le paragraphe A, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

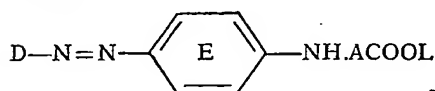
1° Il consiste à copuler une amine primaire diazotée de formule D—NH<sub>2</sub> avec un composé de copulation de formule :



Formule I

dans laquelle A, A', D, E, X et n ont la signification qui leur a été donnée ci-dessus, à condition que l'amine et le composant de copulation soient exempts de groupes acide sulfonique et/ou acide carboxylique.

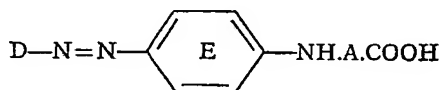
2° On fait réagir un composé azoïque de formule :



Formule II

avec un alcool de formule HO.A'(X)<sub>n</sub> dans laquelle A, A', D, E, X et n ont la même signification que ci-dessus, et L représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur.

3° Ledit procédé consiste à faire réagir un sel de métal alcalin d'un composé azoïque de formule :



avec un composé de formule hal—A'(X)<sub>n</sub>, dans laquelle A, A', D, E, X et n ont la signification qui leur a été donnée plus haut, et « hal » représente un atome de chlore ou de brome.

C. Procédé de coloration de matières textiles synthétiques, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à traiter lesdites matières avec une dispersion aqueuse d'un colorant azoïque insoluble dans l'eau suivant le paragraphe A ;

2° La matière textile est une matière textile de téréphtalate de polyéthylène ;

3° La dispersion aqueuse contient d'autres colorants insolubles dans l'eau.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY, SIMONNOT, SANTARELLI